

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
Kazuhito IMAI et al.)
Serial No.: to be assigned)
Filed: December 10, 2003)

For: HOT PRESS FORMING METHOD, AND A PLATED STEEL MATERIAL THEREFOR
AND ITS MANUFACTURING METHOD

CLAIM OF PRIORITY

Commissioner of Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicant for the above-identified application, by his attorney, hereby claims the priority date under the International Convention of the following Japanese Patent Applications acknowledged in the Declaration of the subject application:

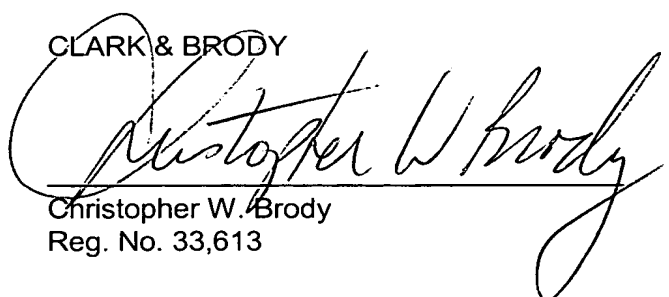
Japanese Patent Application No. 2001-324572 filed October 23, 2001
Japanese Patent Application No. 2001-324573 filed October 23, 2001
Japanese Patent Application No. 2001-342151 filed November 7, 2001

A certified copy of each Application is attached.

Respectfully submitted,

CLARK & BRODY

By


Christopher W. Brody
Reg. No. 33,613

1750 K Street, NW, Suite 600
Washington, DC 20006
Telephone: 202-835-1111
Facsimile: 202-835-1755
Docket No.: 12014-0023
Date: December 10, 2003

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 1 年 1 0 月 2 3 日
Date of Application:

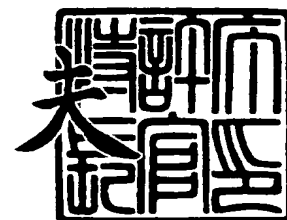
出 願 番 号 特 願 2 0 0 1 - 3 2 4 5 7 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 1 - 3 2 4 5 7 2]

出 願 人 住 友 金 属 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 7 7 5 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 S1X5074P

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B30B 15/34

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 住友金属工業株式会社内

 【氏名】 高橋 克

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 住友金属工業株式会社内

 【氏名】 今井 和仁

【特許出願人】

 【識別番号】 000002118

 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

 【氏名又は名称】 住友金属工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100081352

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町 4 丁目 4 番 2 号東山ビル 広瀬内外特許事務所

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 広瀬 章一

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 000365

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9708159

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱間プレス成形用表面処理鋼とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表層にZn換算で 10 mgm^{-2} 以上のZnO 層を形成させた亜鉛または亜鉛を含むめつき層を有することを特徴とする熱間プレス成形用表面処理鋼。

【請求項 2】 請求項 1 の熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法であって、鋼表面に亜鉛または亜鉛を含むめつきを施した後、めつき表面を酸化させることを特徴とする熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 の熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法であって、鋼表面に亜鉛または亜鉛を含むめつきを施した後、得られためつき鋼を、酸化剤を含有する溶液に接触させることを特徴とする熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 の熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法であって、鋼表面に亜鉛または亜鉛を含むめつきを施した後、得られためつき鋼を、Znイオンと酸化剤を含有する溶液に接触させることを特徴とする熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 の熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法であって、鋼表面に亜鉛または亜鉛を含むめつきを施した後、得られためつき鋼を陽極として、水溶液中で陽極電解を行うことを特徴とする熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 の熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法であって、鋼表面に亜鉛または亜鉛を含むめつきを施した後、得られためつき鋼を陰極として、Znイオンと酸化剤を含む水溶液中にて電解をおこなうことを特徴とする熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 の熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法であって鋼材表面にZnO からなるゾルを含む溶液を塗布乾燥することを特徴とする熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱間プレス用鋼、特に自動車用の足廻り、シャーシ、補強部品などの製造に使用される熱間プレス用鋼およびその製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

近年、自動車の軽量化のため、鋼材の高強度化を図り、使用する鋼材の厚みを減ずる努力が進んでいる。しかし、鋼材としての鋼板をプレス成形、例えば絞り成形を行うことを考えた場合、使用する鋼板の強度が高くなると絞り成形加工時に金型との接触圧力が高まり鋼板のカジリや鋼板の破断が発生したり、またそのような問題を少しでも軽減しようと鋼板の絞り成形時の材料の金型内への流入を高めるためblank押さえ圧を下げると成形後の形状がばらつく等の問題点がある。

【0003】

また、形状安定性いわゆるスプリングバックも発生し、これに対しては例えば潤滑剤使用による改善対策等もあるが、780MPa級以上の高強度鋼板ではその効果が小さい。

【0004】

このように難加工材料としての高強度鋼のプレス成形には問題点が多いのが現状である。なお、以下、この種の材料を「難プレス成形材料」という。

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

ところで、このような難プレス成形材料をプレス成形する技術として、成形すべき材料を予め加熱して成形する方法が考えられる。いわゆる熱間プレス成形および温間プレス成形である。以下、単に熱間プレス成形と総称する。

【0006】

しかし、熱間プレス成形は、加熱した鋼板を加工する成形方法であるため、表面酸化は避けられず、たとえ鋼板を非酸化性雰囲気中で加熱しても、例えば加熱炉からプレス成形のため取り出すときに大気にふれると表面に鉄酸化物が形成される。この鉄酸化物がプレス時に脱落して金型に付着して生産性を低下させたり

、あるいはプレス後の製品にそのような酸化皮膜が残存して外観が不良となるという問題がある。しかも、このような酸化皮膜が残存すると、次工程で塗装する場合に鋼板との塗膜密着性が劣ることになる。またスケールが残存する場合、次工程で塗装してもスケール／鋼板間の密着性不芳のせいで塗膜密着性が劣る。

【0007】

そこで熱間プレス成形後は、ショットブラストを行ってそのようなスケールを構成する鉄酸化層を除去することが必要となるが、これではコスト増は免れない。

【0008】

また加熱時にそのようなスケールを形成させないために低合金鋼やステンレス鋼を用いてもスケール発生は完全に防止できないばかりか、普通鋼に比較して大幅にコスト高となる。

【0009】

このような熱間プレス成形時の表面酸化の問題に対する対策として加熱時の雰囲気とプレス工程全体の雰囲気をともに非酸化性雰囲気にすることも理論上有効ではあるが設備上大幅な高コストとなる。

【0010】

このような事情からも、今日でも熱間プレスについては多くの提案はされているが、実用的な段階には至っていないのが現状である。

ここに、特許出願として提案されている現状の技術について概観すると次のようである。

【0011】

例えば、熱間プレスの利点としては、プレス成形とともに熱処理を行えることが挙げられるが、その際にさらに同時に表面処理をも行うことが、特開平7-116900号公報に提案されている。もちろん、このような技術にも前述のような表面酸化の問題もあるが、複雑な形状の金型に防錆剤等の表面処理剤を均一に塗布することは難しく、またそのように金型に予め塗布した表面処理剤をプレス成形時に製品に均一に転写させることも難しい。もちろん、プレス成形後の処理としてめっき処理等の防錆処理を個別に行うことは自明であるが、生産性が低く、大幅

なコスト増をもたらすことは明らかである。

【0012】

このように高強度の鋼板を成形するために熱間でプレス成形する方法があるが生成した鉄酸化物を除去する工程が必要であるのと、たとえ鉄酸化物を除去しても鋼板のみでは防錆性に劣るのが現状である。

【0013】

防錆性あるいは耐食性改善という面だけからでは、特開平6-240414号公報で提案されているように、例えばドア内のインパクトバーのような自動車用部品では、ドア内に浸入した腐食因子の水分が焼入鋼管の管内無塗装部を腐食させることがあるため、そのような焼入鋼管を構成する鋼材の鋼成分にCr、Mo等の元素を添加して耐食性を向上させている例もある。しかし、このような対策では、Cr、Mo添加でコスト高となるばかりでなく、プレス成形用の材料の場合、それらの合金成分の添加によるプレス成形性の劣化の問題がある。

【0014】

ここに、本発明の課題は、いわゆる難プレス成形材料について熱間プレスを行っても所定の耐食性を確保でき、外観劣化が生じない熱間プレス用の材料とその製造方法を提供することである。

【0015】

さらに本発明の具体的課題は、耐食性確保のための後処理を必要とせずに、例えば難プレス成形材料である高張力鋼の熱間プレス成形を可能とし、同時に耐食性をも確保できる技術を提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる課題を解決する手段について種々の角度から鋭意検討の結果、前記のような難プレス成形材料をそのままプレス成形するのではなく、変形抵抗を低減させるべく高温状態でプレス成形を行い、同時にそのときに、後処理を行うことなく優れた耐食性を確保すべく、もともと耐食性に優れるめっき鋼板を用いてその熱間プレス成形を行うというアイデアを得た。そして、これに基づき、腐食性湿潤環境において鋼板の犠牲防食作用のある亜鉛系めっき鋼板に熱

間プレスを適用することを着想した。しかし、熱間プレスは700 ～1000℃という温度で加熱することを意味するのであって、この温度は、亜鉛系めっき金属の融点以上の温度であって、そのような高温に加熱した場合、めっき層は熔融し、表面より流失し、あるいは熔融・蒸発して残存しないか、残存しても表面性状は著しく劣ったものとなることが予測された。

【0017】

しかしながら、さらに、その後種々の検討を重ねる内に、加熱することによりめっき層と鋼板とが合金化することで何らかの変化が見られるのではないかとの見解を得て予備試験として各種めっき組成および各種雰囲気、実際に700 ～1000℃の温度に加熱を行い、次いで熱間プレスを行ったところ、それまでの予測に反して、一部の材料について問題なく熱間プレスを行うことができることが判明した。

【0018】

そこで、700 ～1000℃の温度で加熱してから熱間プレスを行っても表面性状が良好であるための条件を求めたところ、めっき層表面に亜鉛の酸化皮膜が、下層の亜鉛の蒸発を防止する一種のバリア層として全面的に形成されていることが判明した。

【0019】

このように、亜鉛めっき鋼板を高温に加熱した後プレスを行うと、表面にバリア層が形成されめっき表面からの亜鉛の蒸発・揮散を抑制し良好な熱間プレス品が得られることが可能となった。

【0020】

しかしながら、熱間プレスの工程においては様々な理由で、鋼板に充分すぎるあるいは過度な加熱が行われる場合がある。例えば同一鋼材を用いる場合でも高強度を発現させるため、通常想定されるケースよりは高温（例えば900℃以上）あるいは長時間（例えば5分以上）で加熱される場合、あるいは加熱ラインの異常以上停止や生産上の都合で、加熱ラインのスピードを遅らせる場合もある。このようなケースに遭遇しても安定した品質の熱間プレス品を得るための方法について本発明者らは検討した。

【0021】

その結果、熱間プレス時の加熱段階で表面に生成するバリア層の主成分である ZnO 層を亜鉛めっき表面にあらかじめ積極的に生成させることで、過度な加熱あるいは高温の加熱が施される条件でも品質の良好な熱間プレス品が得られることを見出して、本発明を完成した。

【0022】

ここに、本発明は次の通りである。

(1) 表層に Zn 換算で 10 mgm^{-2} 以上の ZnO 層を形成させた亜鉛または亜鉛を含むめっき層を有することを特徴とする熱間プレス成形用表面処理鋼。

【0023】

(2) 上記(1)の熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法であって、鋼表面に亜鉛または亜鉛を含むめっきを施した後、めっき表面を酸化させることを特徴とする熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法。

【0024】

(3) 上記(1)の熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法であって、鋼表面に亜鉛または亜鉛を含むめっきを施した後、得られためっき鋼を、酸化剤を含有する溶液に接触させることを特徴とする熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法。

【0025】

(4) 上記(1)の熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法であって、鋼表面に亜鉛または亜鉛を含むめっきを施した後、得られためっき鋼を、Zn イオンと酸化剤を含有する溶液に接触させることを特徴とする熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法。

【0026】

(5) 上記(1)の熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法であって、鋼表面に亜鉛または亜鉛を含むめっきを施した後、得られためっき鋼を陽極として、水溶液中で陽極電解を行うことを特徴とする熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法。

【0027】

(6) 上記(1)の熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法であって、鋼表面に亜鉛または亜鉛を含むめっきを施した後、得られためっき鋼を陰極として、Zn イオン

と酸化剤を含む水溶液中にて電解をおこなうことを特徴とする熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法。

【0028】

(7)上記(1)の熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法であって鋼材表面にZnOからなるゾルを含む溶液を塗布乾燥することを特徴とする熱間プレス成形用表面処理鋼の製造方法。

【0029】

【発明の実施の形態】

次に、本発明において上述のように限定する理由について詳述する。なお、本明細書において鋼組成およびめっき組成を規定する「%」は「質量%」である。

【0030】

本発明によれば、熔融亜鉛系めっき鋼を酸化性雰囲気下で加熱して表面にZnOから成る酸化皮膜を設けることで、これがバリア層として作用し、例えば900℃以上に加熱しても、表面の亜鉛系めっき層の蒸発が防止され、加熱後に熱間プレスを行うことができる。しかも、プレス成形後は亜鉛系めっき皮膜を備えていることから、それ自体すでに優れた耐食性を備えており、後処理としての防錆処理を必要としないというすぐれた効果を発揮することができる。

【0031】

素地鋼

本発明にかかる熱間プレス用の素地鋼は、熔融亜鉛系めっき時のめっき濡れ性、めっき後のめっき密着性が良好であれば特に限定しないが、熱間プレスの特性として、熱間成形後に急冷して高強度、高硬度となる焼き入れ鋼、たとえば下掲の表1にあるような鋼化学成分の高張力鋼が実用上は特に好ましい。

【0032】

例えば、Si含有鋼やステンレス鋼のようにめっき濡れ性、めっき密着性に問題のある鋼種でもプレめっき処理等のめっき密着性向上手法を用いてめっき密着性を改善することで本発明に用いることができる。

【0033】

鋼の焼き入れ後の強度は主に含有炭素(C)量によってきまるため、高強度の成

型品が必要な場合は、C含有量0.1 %以上、3.0 %以下とすることが望ましい。
このときに上限を超えると、靱性が低下するおそれがある。

【0034】

特に、本発明の場合、プレス成形が難しいと言われている難プレス成形材である高張力鋼、Si、Mn、Ni、Cr、Mo、V等を添加した機械構造用鋼、高硬度鋼等についてその実用上の意義が大きい。

【0035】

素材としてのプレス成形母材（鋼材）の形態は、一般には板材であるが、本発明の対象とする熱間プレスの形態として曲げ加工、絞り成型、張出し成型、穴抜き成型、フランジ成型等があるから、その場合には、棒材、線材、管材などを素材として用いてもよい。

【0036】

亜鉛系めっき層

本発明による亜鉛、または亜鉛を含むめっき（以下、亜鉛系めっきという）の具体的なめっき操作としては、溶融した亜鉛および亜鉛合金めっき浴に鋼材を浸漬して引き上げることで行う。めっき付着量の制御は引き上げ速度やノズルより吹き出すワイピングガスの流量調整により行う。合金化処理はめっき処理後にガス炉や誘導加熱炉などで追加的に、例えば550 ～650 ℃に加熱して行う。かかるめっき操作は、例えば板材の場合、コイルの連続めっき法あるいは切り板単板めっき法のいずれによってめっきを行ってもよい。

【0037】

もちろん、所定厚みのめっき層が得られるのであれば、例えば、電気めっき、溶射めっき、蒸着めっき等その他いずれの方法でめっき層を設けてもよい。

亜鉛系めっき層の組成は特に制限がなく、純亜鉛めっき層であっても、Al、Mn、Ni、Cr、Co、Mg、Sn、Pbなどの合金元素をその目的に応じて適宜量添加した亜鉛合金めっき層であってもよい。その他原料等から不可避免的に混入することがあるBe、B、Si、P、S、Ti、V、W、Mo、Sb、Cd、Nb、Cu、Sr等のうちのいくつかが含まれることもある。

【0038】

しかし、純亜鉛めっき層または合金化亜鉛めっき層の方が低コストで望ましい。

通常、熔融亜鉛めっき浴には、Alが含有されており、本発明の場合にも、めっき皮膜中Al含有量は0.08～0.4 %の範囲であれば良い。さらに望ましくは0.08～0.3 %である。めっき皮膜中のFe含有量を高くするにはAl濃度が低いほうがよい。

【0039】

亜鉛合金めっきとしては、次のような系が開示されている。

例えば亜鉛－鉄合金めっき、亜鉛－12%ニッケル合金めっき、亜鉛－1%コバルト合金めっき、55%アルミニウム－亜鉛合金めっき、亜鉛－5%アルミニウム合金めっき、亜鉛－クロム合金めっき、亜鉛－アルミニウム－マグネシウム合金めっき、スズ－8%亜鉛合金めっき、亜鉛－マンガン合金めっきなどである。

【0040】

めっき付着量は 90g/m^2 以下が良好である。これを超えるとバリア層としてのZnO層の形成が不均一となり外観上問題がある。下限は特に制限しないが、薄過ぎるとプレス成形後に所要の耐食性を確保できなくなったり、あるいは加熱の際に鋼板の酸化を抑制するのに必要な酸化亜鉛層を形成できなくなったりすることから、通常は 20g/m^2 程度以上は確保する。加熱温度が高くなるなど、より過酷な加熱の場合、望ましくは $40\sim 80\text{g/m}^2$ の範囲で性能良好となる。

酸化亜鉛層

酸化亜鉛層の生成方法は下記の通り種々あるが、下記工程のいずれも製造工程の都合に応じて適用可能である。それぞれについて好ましい実施の態様について説明する。

【0041】

(1)酸化亜鉛量とその定量

前述のようにZnOは熱間プレス時に金型との接触を回避するためと加熱・酸化雰囲気からめっき層および鋼材の酸化を防ぐための「バリア層」の役目を果たす。その効果が認められるのはZnOに含まれるZn量として 10mgm^{-2} 以上である。これより少ないと鋼材の酸化がひどくなり、鋼材のスケールが発生しプレス時に金

型にビルドアップ（付着）することがある他、表面品質が低下するという欠点がある。上限は特に規定されないが、多すぎるとパウダリング等が生じる他、上記の「バリア層」としての役目が飽和するため 10000mgm^{-2} 以下が好ましい。より好ましい範囲は 100mgm^{-2} 以上 2000mgm^{-2} 以下である。後記のようにZnO 生成させるためには種々の手段が考えられるが、各々でとりうる工程と熱間プレス工程に適したZnO 量およびその製法を決定するのがよい。

【0042】

酸化亜鉛層の定量方法は、5%ヨウ素-メタノール溶液でめっきを溶解し、発生した残渣を塩酸に溶解し定量する方法や重クロム酸アンモニウム水溶液にて表面の酸化膜を溶解し定量する方法のいずれもが用いられる。溶解した溶液は、それぞれの溶液のブランクを使用してICP(誘導結合プラズマ分析)などの発光分析などで定量することができる。

【0043】

(2)表面酸化法

これは、鋼材に亜鉛または亜鉛を含むめっきを施した後、めっき表面を酸化させる処理である。

【0044】

熔融亜鉛系のめっきの場合は、通常、めっき後不活性雰囲気で冷却されるが、その雰囲気を若干酸化性の雰囲気にすることや、通常のめっき工程後亜鉛めっき層を加熱することでも同様に目的は達せられる。特に電気めっき材の場合はめっき時に加熱されないので、後者の方法が有効である。酸化する雰囲気としては露点を上げるのが好適であり、特に露点を 30°C 以上として加熱することでZnO 層を効率よく生成させることができる。加熱温度は亜鉛の融点以下であれば好ましいが、熔融亜鉛めっきの合金化を生じさせる際の炉内雰囲気の露点を上昇させることでも目的は達せられる。

【0045】

(3)酸化剤接触法

これは、鋼材に亜鉛または亜鉛を含むめっきを施した後、酸化剤を含有する溶液に接触させる処理である。

【0046】

例えば硝酸(HNO_3)や硝酸塩(例: NaNO_3 、 KNO_3 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)や過マンガン酸塩(例: KMnO_4)や重クロム酸塩(例: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、過酸化水素(H_2O_2)などを酸化剤として含む水溶液にめっき鋼材を接触させることで、表面に ZnO を生成させることができる。その酸化剤の濃度は許容される工程(時間や温度)により決めればよいが、概ね $1 \sim 100\text{g/l}$ の範囲で ZnO を 10 mgm^{-2} 以上(Zn 換算)付与させることは可能である。

【0047】

接触時間は工程の都合によるが 0.5s 以上が好ましく $2 \sim 10\text{s}$ がより好ましい。接触時間が長くすることは本発明の効果を減じるものではないが、設備が大がかりになったり生産性を阻害する可能性があり、より短時間で効率よく ZnO 層を生成させることが肝要である。特に溶融亜鉛系めっきに本発明を適用する場合は、本工程前に表面をアルカリ性の水溶液(例 $10\%\text{NaOH}$ 水溶液)に接触させることで、表面の Al 等の不純物を除去することができ、後工程の酸化剤含有水溶液との接触の際に効率よく ZnO を生成させることができる。

【0048】

水溶液のめっき鋼材への接触方法は、浸漬や噴霧、スプレー、ロールコート、ナイフコートなどいずれも使用できるが、接触後は水洗してから乾燥することが望ましい。なぜなら水洗しないと ZnO が生成すると共に上記塩類の付着が生じ耐錆性におとるためである。

(4) Zn +酸化剤接触法

これは、鋼材に亜鉛または亜鉛を含むめっきを施した後、 Zn イオンと酸化剤を含有する水溶液に接触させる処理である。

【0049】

酸化剤と併せて Zn イオンを有する化合物を水溶液中に共存させ、これに接触させる方法である。このときの酸化剤は前述の酸化剤接触法におけるそれと同様であればよい。このように酸化剤を含有する水溶液に Zn イオンを添加することにより一層効率よく ZnO 層を形成させることができる。 Zn イオンが無い場合は、めっきの溶解、 ZnO 生成という過程を経るが、めっき溶解の起こる pH は一般的に低く

、逆にZnO が生成、沈殿の起こるpHは高いため、pHの高い領域（pH：3～7）でZnイオンと酸化剤を両方含有させることで効率的にZnO を表面に生成させることができる。

【0050】

亜鉛源としては硫酸亜鉛($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) や硝酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) などの水溶液を調整しさらに上記酸化剤を併用することでめっき鋼材表面にZnO を形成せしめることができる。その他の条件については上述の酸化剤接触法に同じである。

【0051】

(5)陽極電解法

これは、鋼材に亜鉛または亜鉛を含むめっきを施した後、水溶液中で陽極電解を行う処理である。

【0052】

めっき鋼材を陽極として水溶液中で酸化させることで、めっき鋼材表面にZnO 層を形成させることができる。その際の水溶液は酸性あるいはアルカリ性の水溶液が好ましい。アルカリの場合はNaOHやKOH の水溶液を1質量%～10質量%濃度として使用することが好ましい。少なすぎると溶液中の電気効率が低下し、大きすぎると亜鉛へのエッチングが過度となり表面品質に影響する。酸性の場合は塩酸や硫酸の水溶液を0.1～1質量%濃度とするのがよい。少なすぎると溶液中の電気効率が低下し、大きすぎると亜鉛へのエッチングが過度となり表面品質に影響する。電流密度としては1～100A/dm²の範囲が好ましいが、工程や処理速度により使い分ければよい、ただし電流密度が大きいと効率が悪くなるうえ表面品質が低下する一方、電流密度が小さすぎると、処理時間が長くなるので、5～30 A/dm²の範囲が好ましい。

【0053】

(6)陰極電解法

これは、鋼材に亜鉛または亜鉛を含むめっきを施した後、Znイオンと酸化剤を含む水溶液中にて鋼材を陰極とする電解をおこなう処理である。

【0054】

前述のようなZnイオンと酸化剤を含む水溶液を用い、鋼材を陰極として電解する方法により、鋼材表面にZnO層を形成させることができる。Znイオン源および酸化剤の水溶液中での含有量はZn+酸化剤接触法と同様でよく、水溶液中の電気伝導度が要求される場合はさらに塩類を添加することで、伝導度を確保すればよい。電流密度としては1~100A/dm²の範囲が好ましいが、工程や処理速度により使い分ければよい。ただし電流密度が大きいと効率が悪くなるうえ表面品質が低下する一方、電流密度が小さすぎると、処理時間が長くなるので、5~30 A/dm²の範囲が好ましい。

【0055】

(7) ZnOゾル塗布法

これは、鋼材に亜鉛または亜鉛を含むめっきを施した後、ZnOゾルを含む溶液を表面に塗布する処理である。

【0056】

亜鉛イオンを含有する酸性水溶液に、コロイドを安定化させる有機添加剤（有機酸イオンなど）を加えた後、水溶液を徐々に中性化することでZnOのゾルを生成させることができる。またZnOを微粒化し有機結着剤（例：ポリアクリル酸、ポリビニールアルコール等）を用いることでもZnOのゾルを生成させることができる。このようなZnOゾルを含む溶液を亜鉛めっき鋼材に塗布・乾燥することでZnO層を形成させることができる。

【0057】

添加量が多いほどZnOの鋼板への結着効果が高まるので良いが、熱間プレス時にガス化し、不具合を生じるので、添加量はZnO 100重量部に対して5重量部以下、好ましくは1重量部以下とするのが良い。

【0058】

このときの塗布方法は、浸漬や噴霧、スプレー、ロールコート、ナイフコートなどいずれも使用でき、乾燥は80℃以上で行うことが好ましい。水分が残留しているとめっき層の耐錆性が劣ることがあり、表面がべとついたりしてハンドリングが悪くなることがある。

【0059】

鋼の加熱／熱間プレス成形

上述のようにして用意された表層にバリア層を備えた亜鉛系めっき鋼を次いで所定温度にまで加熱し、プレス成形を行う。本発明の場合、熱間プレス成形を行うことから、通常700 ～1000℃に加熱するが、素材鋼の種類によっては、プレス成形性がかなり良好なものがあり、その場合にはもう少し低い温度に加熱するだけでよい。本発明の場合、鋼種によってはいわゆる温間プレスの加熱領域に加熱する場合も包含されるが、いわゆる難プレス成形材料に適用するときに本発明の効果が効果的に発揮されることから、通常は、上述のように700 ～1000℃に加熱する。

【0 0 6 0】

この場合の加熱方法としては電気炉、ガス炉での加熱や火炎加熱、通電加熱、高周波加熱、誘導加熱等が挙げられる。また加熱時の雰囲気も特に制限はないが、本発明の場合、予めバリア層が形成されているから、そのようなバリア層の維持に悪影響を与えない限り、特に制限はない。

【0 0 6 1】

このときのプレス成形に先立つ加熱温度は焼き入れ鋼であれば目標とする硬度となる焼入温度に加熱したのち一定時間保持し高温のままプレス成形を行い、その際に金型で急冷する。通常の鋼種、条件では、このときに加熱の際の最高到達温度はおよそ700 ℃から1000℃の範囲であればよい。

【0 0 6 2】

ところで、本発明によれば、亜鉛系めっき層の表面には、加熱時の亜鉛の蒸発を防止するバリア層として作用するZnO から成る酸化皮膜が形成されており、通常、その量は、Zn換算量で 10mgm^{-2} 以上で十分である。

【0 0 6 3】

また、加熱処理後のめっき層におけるFe含有量は、めっき皮膜の融点に影響するので高い方が有利である。常温のプレス成形では皮膜中Fe量が増加するとめっき皮膜の加工性が低下するのでFe含有量は高くても13%前後であった。しかし、本発明においては熱間プレス成形では常温よりも鋼材およびめっき皮膜が軟質のためFe含有量が高くても成形が可能である。Fe含有量は80%以下である。望まし

くはFe含有量は5～80%の範囲であり、さらに望ましくは10～30%である。Fe含有量が下限未満では加熱後の酸化皮膜に不均一が生じ、上限を超えるとZn-Fe合金化に時間がかかり生産性が低下しコストアップとなる。

【0064】

このようにして、表面にバリア層が形成された本発明にかかる熱間プレス用鋼には、次いで、熱間プレス成形が行われるが、このときの熱間プレス成形は特に制限はなく、通常行われているプレス成形を行えばよい。熱間プレス成形の特徴として成形と同時に焼入れを行うことから、そのような焼入れを可能とする鋼種を用いることが好ましい。もちろん、プレス型を加熱しておいて、焼き入れ温度を変化させ、プレス後の製品特性を制御してもよい。

【0065】

次に、実施例によって本発明の作用効果をさらに具体的に説明する。

【0066】

【実施例】

〔実施例1〕

表1の板厚1.0mmの鋼種Aに表2に示すように各種亜鉛めっきあるいは亜鉛合金めっきを施し、一部については下記の各種の方法にて亜鉛めっきあるいは亜鉛合金めっき表面にZnO層を形成させた。このときのZnO生成条件は次の通りである。

【0067】

A：合金化炉内で露点30℃以上で酸化させた（炉内板温460℃、保持時間任意）

B：酸化剤水溶液（硝酸1%40℃）に浸漬

C：Znイオン＋酸化剤水溶液（硝酸亜鉛6水和物100g/l＋硝酸10g/l、40℃）

D：5%NaOH水溶液中で陽極電解、電流密度20A/dm²、通電時間任意

E：Znイオン＋酸化剤水溶液（硫酸亜鉛7水和物50g/l＋硝酸Na 50g/l、50℃）
15A/dm²で陰極電解、通電時間任意

F：ZnOゾル（ポリアクリル酸0.5%添加）をロール塗布 → 乾燥（100℃、30秒）

次いで大気雰囲気炉内で表 2 に示すような加熱条件にて加熱後円筒絞り成形試験を行った。このときの熱間プレス成形は、直径90mmの円形ブランクを、ポンチ径50mm、ポンチ肩 R 5 mm、ダイス径53mm、ダイス肩 R 5 mmで絞り高さ25mmの模擬成形の条件で行った。ブランク押さえ力(BHF) は 1 tonFとした。

【 0 0 6 8 】

成形後の表面状態の目視判定を行った。さらにかようにして得られた熱間プレス成形品を下記要領にて塗装適合性（耐水二次密着性）、および塗装後耐食性の評価を行った。

【 0 0 6 9 】

塗膜密着性試験

本例で得た円筒絞り体から切り出した試験片に、日本パーカライジング（株）製PBL-3080で通常の化成処理条件により燐酸亜鉛処理したのち関西ペイント製電着塗料GT-10 を電圧200Vのスロープ通電で電着塗装し、焼き付け温度150 ℃で20分焼き付け塗装した。塗膜厚みは20 μ m であった。

【 0 0 7 0 】

試験片を50℃のイオン交換水に浸漬し240 時間後に取り出して、カッターナイフで1mm 幅の基盤目状に傷を入れ、ニチバン製のポリエステルテープで剥離テストを行い、塗膜の残存マス数を比較し、塗膜二次密着性を評価した。なお、全マス数は100 個とした。

【 0 0 7 1 】

評価基準は残存マス数90～100 個を良好：評価記号○、0～89個を不良：評価記号×とした。

塗装後耐食性試験

本例で得た円筒絞り体から切り出した試験片に、日本パーカライジング（株）製PBL-3080で通常の化成処理条件により燐酸亜鉛処理を行ったのち関西ペイント製電着塗料GT-10 を電圧200Vのスロープ通電で電着塗装し、焼き付け温度150 ℃で20分焼き付け塗装した。塗膜厚みは20 μ m であった。

【 0 0 7 2 】

試験片の塗膜にカッターナイフで素地に達するスクラッチ傷を入れた後、JIS

Z2371 に規定された塩水噴霧試験を480 時間行った。傷部からの塗膜膨れ幅もしくは錆幅を測定し、塗装後耐食性を評価した。

【0073】

評価基準は錆幅、塗膜膨れ幅のいずれか大きい方の値で 0mm以上～4mm 未満を良好：評価記号○、4mm 以上を不良：評価記号×とした。

これらの試験結果を表2 にまとめて示す。

【0074】

表2 に示すように本発明例の場合には、いずれも二次密着性および耐食性について満足すべき結果が得られ、熱間プレス成形用表面処理鋼として好適であることが分かる。

【0075】

【表1】

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	N
A	0.21	0.27	1.33	0.013	0.002	0.048	0.02	0.0043

【0076】

【表 2】

試 番	亜鉛めっき		ZnO生成条件		ZnO 付着 量	加熱条件		プレス品 外観	塗装性		備 考
	*1 めっき	付着 量	生成 方法	詳細条件		温度 (℃)	時間 (分)		二次 密着性	耐食 性	
1	—	40	—	—	—	900	5	スケール発生 剥離	×	×	比較例
2	EG	40	—	—	1.2	900	8	茶変 粉化物有	×	○	比較例
3	GA	40	—	—	8.2	900	8	茶変 粉化物有	×	○	比較例
4	GI	60	—	—	6.5	900	8	茶変 粉化物有	×	○	比較例
5	EG	40	B	浸漬時間1s	10.8	900	8	茶変 粉化物無	○	○	実施例
6	EG	40	C	浸漬時間1s	30.5	900	8	正常	○	○	実施例
7	EG	40	B	浸漬時間3s	65	900	8	正常	○	○	実施例
8	EG	40	C	浸漬時間4s	120	900	8	正常	○	○	実施例
9	EG	40	D	通電時間3.5s	350	900	8	正常	○	○	実施例
10	EG	40	E	通電時間5s	450	900	10	正常	○	○	実施例
11	EG	40	D	通電時間7s	1200	900	10	正常	○	○	実施例
12	EG	40	E	通電時間10s	1600	900	10	正常	○	○	実施例
13	EG	40	F	—	3400	900	10	正常	○	○	実施例
14	EG	40	F	—	6500	950	8	正常 粉化有	○	○	実施例
15	GA	60	A	保持時間1s	25	900	8	正常	○	○	実施例
16	GA	60	A	保持時間2s	124	900	8	正常	○	○	実施例
17	GA	60	A	保持時間3s	340	900	8	正常	○	○	実施例
18	GA	60	A	保持時間5s	800	950	10	正常	○	○	実施例
19	GI	60	D	通電時間7s	800	900	8	正常	○	○	実施例
20	GI	60	D	通電時間10s	1300	950	10	正常	○	○	実施例
21	GI	60	B	浸漬時間5s	120	900	8	正常	○	○	実施例
22	GI	60	C	浸漬時間10s	300	900	10	正常	○	○	実施例
23	ZnNi	30	—	—	2	900	8	茶変 粉化物有	×	○	比較例
24	ZnNi	30	B	浸漬時間5s	135	900	8	正常	○	○	実施例
25	ZnNi	30	C	浸漬時間5s	215	900	8	正常	○	○	実施例
26	ZnNi	30	D	通電時間2s	200	900	8	正常	○	○	実施例
27	ZnNi	30	E	通電時間2s	180	900	8	正常	○	○	実施例

*1: めっき種— EG: 電気亜鉛めっき、GA: 合金化溶融亜鉛めっき (Fe 8wt%)
GI: 溶融亜鉛めっき、ZnNi: 電気亜鉛ニッケル合金めっき (Ni 12wt%)

【0077】

【発明の効果】

本発明の熱間プレス用表面処理鋼をもちいることにより、大気加熱時の鋼材酸化を抑制することができ加熱炉の雰囲気制御設備が不要となるほか、プレス時のスケールによる悪影響（金型への付着や塗装適合性の不良）が回避され生産工程を簡素化できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐食性確保のための後処理を必要とせずに、難プレス成形材料である高張力鋼板の熱間プレス成形を可能とし、同時に耐食性をも確保できる技術を提供する。

【解決手段】 表層に加熱時の亜鉛の蒸発を防止する、亜鉛の酸化物層から成るバリア層を備えた亜鉛または亜鉛系合金のめっき層を形成するのに、熔融亜鉛めっき層に、(1) 表面酸化法、(2) 酸化剤接触法、(3) Zn + 酸化剤接触法、(4) 陽極電解法、(5) 陰極電解法、(7) ZnOゾル塗布法、を行う。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 3 2 4 5 7 2
受付番号	5 0 1 0 1 5 6 1 0 4 2
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0 0 9 2
作成日	平成 1 3 年 1 0 月 2 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成13年10月23日
-------	-------------

次頁無



特願 2 0 0 1 - 3 2 4 5 7 2

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 1 8]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友金属工業株式会社